

La tension superficielle des huiles

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le mai 1933

PAR

RAMAHENINA-RANAIVO F.

Pharmacien de 1^{re} classe

Né le 29 janvier 1908 à Tananarive (Madagascar).

POUR OBTENIR le DIPLOME de DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ (Mention Pharmacie)

JURY { MM. CANALS, professeur, président.
MOUSSERON, professeur.
JAULMES, chargé de cours.

{ *Assesseurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT
1, Rue de Sauvages, 1

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

LA TENSION SUPERFICIELLE DES HUILES

La tension superficielle des huiles

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le mai 1933

PAR

RAMAHENINA-RANAIVO F.

Pharmacien de 1^{re} classe

Né le 29 janvier 1908 à Tananarive (Madagascar).

POUR OBTENIR le DIPLOME de DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ (Mention Pharmacie)

JURY { MM. CANALS, professeur, président.
MOUSSERON, professeur.
JAULMES, chargé de cours.

{ *Assesseurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE MARI-LAVIT
1, Rue de Sauvages, 1

1933

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

FONZES-DIACON (✱, I. P. ☞, ☛)	<i>Doyen.</i>
P.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞)	<i>Assesseur.</i>
LEBLAYE (A. ☞)	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM.

A. FONZES-DIACON (✱, I. P. ☞, ☛) ..	<i>Chimie minérale.</i>
A. ASTRUC (✱, I. P. ☞)	<i>Pharmacie galénique et industrielle.</i>
P. HOLLANDE (I. P. ☞)	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞)	<i>Chimie organique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☞)	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞, ☛, C. ✕, G. O. ✕)	<i>Pharmacie chimique.</i>
E. CANALS (I. P. ☞)	<i>Physique.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☞)

PROFESSEUR HONORAIRE

M.

F. JADIN (✱, I. P. ☞), Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHARGÉ DE COURS

FONZES-DIACON (✱, I. P. ☞, ☛)	<i>Toxicologie.</i>
A. ASTRUC (✱, I. P. ☞)	<i>Hydrologie.</i>
P. HOLLANDE (I. P. ☞)	<i>Zoologie.</i>
F.-J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☞)	<i>Chimie biologique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☞)	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (✱, I. P. ☞, ☛, C. ✕, G. O. ✕)	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
M. MOUSSERON	<i>Analyse.</i>
Moye, prof. Fac. Droit (✱, I. P. ☞)	<i>Législation pharmaceutique.</i>

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRÉ (I. P. ☞)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
DAUBIAN DELISLE (✱, I. P. ☞)	<i>Physique.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



A LA MEMOIRE DE MON GRAND-PERE

A MA GRAND'MERE

A MES PARENTS

A MON FRERE ET A MES SŒURS

A MES NEVEUX ET A MES NIECES

A MA FIANCEE

A FRANÇOIS RAYMOND

A MAITRE JULES FAVRE

*Faible témoignage de ma grande
reconnaissance et de ma profonde
affection.*

Ho an'ny Havana sy ny saikaiza rehetra

A MON PRESIDENT DE THESE
MONSIEUR LE PROFESSEUR CANALS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

A MONSIEUR JAULMES
Chargé de Cours à la Faculté

A MES MAITRES DU COLLEGE SAINT-MICHEL
DE TANANARIVE

A MES MAITRES DU LYCEE GALLIENI
DE TANANARIVE

A MON PROFESSEUR DE STAGE
MONSIEUR LE DOCTEUR RABATTU

A MES MAITRES
DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

AVANT-PROPOS

Sur le point de terminer notre vie d'étudiant, il nous reste un devoir bien doux à remplir, devoir de gratitude et de profonde reconnaissance envers tous ceux qui, de loin ou de près, nous ont aidé à mener à bien nos études pharmaceutiques.

Pour vous, parents bien aimés, dont le grand amour et la tendresse inlassable ont été pour nous le meilleur guide et dont le souvenir a été la meilleure consolation dans les heures tristes de l'isolement ; soyez sûrs que notre reconnaissance ne pourra jamais s'acquitter de tout ce que vous avez fait pour nous. Nous n'oublierons jamais les dettes que nous avons contractées envers vous et notre plus grand honneur sera d'imiter les grands exemples de devoirs et d'abnégations que vous n'avez cessé de nous montrer.

Nous assurons également de notre respectueuse reconnaissance tous nos maîtres de la Faculté de Pharmacie de Montpellier qui ont contribué à notre éducation scientifique. Nos remerciements iront, tout d'abord, à Monsieur le Professeur CANALS, dont la bienveillance paternelle à notre égard ne s'est pas démentie un seul instant, qui a bien

voulu compléter notre formation scientifique dans son laboratoire, qui a bien voulu nous guider dans le travail de notre thèse et présider sa soutenance.

Que Monsieur le Professeur MOUSSERON veuille bien accepter l'hommage de notre vive gratitude ; nous nous souviendrons toujours du profit que nous avons retiré de son grand enseignement.

Nous remercions également Monsieur JAULMES, qui a bien voulu accepter de faire parti du jury de notre thèse.

LA TENSION SUPERFICIELLE DES HUILES

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

DEFINITION ET MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

§ I. — DEFINITION DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Considérons une molécule au sein du liquide. LAPLACE admet qu'elle est un centre d'attraction de la part des molécules environnantes. Ces attractions, quoique énergiques, finalement s'équilibrent ; la molécule est, en définitive, libre de se déplacer sans éprouver de résistance. Il n'en est plus de même dans le cas d'une molécule à la surface libre du liquide. Cette molécule est encore soumise à des attractions de la part des molécules environnantes, mais leur action n'est plus compensée, puisque au-dessus de la molécule considérée il n'y a plus de liquide. De ce déséquilibre mécanique, il en résulte ce que l'on appelle la tension superficielle.

LANGMUIR essaye d'expliquer le phénomène de la tension superficielle par la disposition particulière que prennent les molécules de surface. Cet auteur remarque que certains liquides tels que le benzène insolubles dans l'eau, ne s'étalent pas indéfiniment sur la surface de l'eau, mais gardent la forme d'une goutte plus ou moins ramassée. Par contre, d'autres liquides, comme l'acide oléique, s'étendent indéfiniment. LANGMUIR admet que les corps tels que l'acide oléique s'étalent parce qu'ils contiennent, dans leur molécule, des groupements d'atomes dits : « groupements actifs » : — CO^2H , — OH , — NO^2 , par exemple, qui ont de l'affinité pour l'eau. Fortement attirés par elle, ils tendent à y pénétrer. Si la pénétration n'est pas complète, c'est-à-dire s'il n'y a pas dissolution, c'est qu'une autre partie de la molécule, partie plus considérable, n'a pas d'affinité pour l'eau. Les chaînes hydrocarbonatées : — CH^3 , — CH^2 — CH^2 , sont dans ce cas. Ces groupements se dressent verticalement à la surface, retenant l'ensemble de la molécule. Ce sont ces groupements orientés qui s'attirent les uns les autres par le champ magnétique qu'ils développent autour d'eux, attraction qui ne serait autre que la force de tension superficielle.

La théorie de LANGMUIR ne se limiterait pas aux surfaces souillées par un corps étranger ; elle vaudrait aussi pour les liquides purs dont les molécules superficielles s'orienteraient au gré des groupements moléculaires actifs.

On pense que les forces capillaires, mises en évidence par la pollution des surfaces liquides, ne sont dues qu'aux molécules situées dans une mince pellicule de $10\ \mu$ d'épaisseur.

Beaucoup de phénomènes physiques démontrent l'existence de la tension superficielle et s'expliquent par elle.

Plongeons un cadre en fer dans un liquide glycérique ; en le retirant nous obtenons une lame liquide. Posons sur

celle-ci une boucle de fil de soie préalablement mouillée par le liquide. Elle prend une forme quelconque. Perçons la lame à l'intérieur de la boucle ; elle disparaît et, en même temps, le fil de soie prend la forme d'un cercle parfait.

Un liquide s'écoulant lentement par un orifice étroit tombe goutte à goutte. Une goutte est comparable à un sac de caoutchouc rempli de liquide, la tension superficielle jouant le rôle de l'enveloppe.

L'ascension ou la dépression des liquides dans les tubes capillaires relèvent de la même explication. On sait que les liquides mouillent ou ne mouillent pas les parois qui les contiennent. Si le liquide mouille la paroi d'un tube capillaire, on constate une ascension du liquide au-dessus du niveau normal. Le poids du liquide soulevé dans le tube au-dessus du niveau extérieur, est équilibré par la résultante des tensions exercées sur ce liquide soulevé suivant toute la longueur de la circonférence du tube. Dans le cas où le liquide ne mouille pas la paroi, on observe le phénomène inverse.

JURIN a établi par expérience la loi suivante, qui porte son nom :

$$\text{Hauteur d'ascension} = K \frac{\text{rayon du tube} \times \text{densité}}{\text{tension superficielle}}$$

Il semble donc que les liquides, dès qu'ils ont une surface libre, soient enserrés dans une membrane élastique. Si nous coupons cette membrane ; pour réunir les lèvres de l'ouverture ainsi faite, il faut exercer une force qui, par unité de longueur, est égale à la tension superficielle. Celle-ci, dans le système C. G. S., est donc exprimée en dynes-centimètre,

§ II. — MESURES DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Les phénomènes, ci-dessus énumérés, sont utilisés pour la mesure de la tension superficielle.

Les méthodes employées sont les suivantes :

1° MÉTHODE DES GOUTTES DANS L'AIR.

Le poids p d'une goutte de liquide qui tombe, est proportionnel à la tension superficielle f du liquide et au rayon R de l'orifice à travers lequel la goutte se forme.

$$p = \pi R \cdot f \quad (1)$$

Il suffit donc de connaître le poids de la goutte tombée pour en déduire facilement la tension superficielle.

Pour connaître p , DUCLAUX (2) indique de compter les gouttes n , fournies par un volume V du liquide s'écoulant d'une pipette à orifice étroit ; d étant la densité du liquide, on aura :

$$\pi R f = \frac{V}{n} \cdot d \quad (3)$$

D'où :

$$f = \frac{V}{n} \cdot \frac{d}{\pi R}$$

Pour éviter la mesure du rayon R , on détermine la tension superficielle d'un liquide quelconque par comparaison avec celle d'un liquide type (eau distillée).

En recommençant l'expérience plus haut avec l'eau distillée, on aura :

$$\pi R f' = \frac{V}{n'} \times d' \quad (4)$$

(1) In BOUASSE. — Capillarité, Delavigne, édit., Paris.

(2) DUCLAUX. — Tension superficielle, Ann. chim. phys., t. 13, 1878,

Des équations (3) et (4), on tire :

$$V = \frac{\pi R f' n'}{d'} = \frac{\pi R f n}{d}$$

$$\frac{f \cdot n}{d} = \frac{f' n'}{d'}$$

$$f = \frac{n'}{n} \times \frac{d}{d'} \times f'$$

REMARQUE.

Il importe d'agir sous la pression de chute pour que la vitesse de formation des gouttes soit la même et choisie convenablement (5)

Des corrections doivent être faites sur les résultats trouvés.

D'autre part, la loi de TATE ne s'applique que pour des tubes dont le diamètre extérieur varie entre 0 cm. 5 et 1 cm. 5 (6).

2° MÉTHODE DES GOUTTES FORMÉES DANS UN MILIEU LIQUIDE NON MISCIBLE AVEC LE LIQUIDE EXAMINÉ.

Cette méthode donne la tension superficielle à la limite des deux couches.

Lorsque deux liquides A et B sont en contact, de part et d'autre de la surface de séparation, on a les tensions

$$F_A = F' \text{ et } F_B = F' \quad (7)$$

F_A = tension superficielle du liquide A

F_B = tension superficielle du liquide B

(5) Ph. GUYE et P. ERROT. — Mesure rapide de la tension superficielle, C. R., t. 132, p. 1043, 1901.

(6) LEDUC et SACERDOTE. — C. R. Sc., 1902, 15 juillet, p. 95.

(7) VIOLLE. — Cours de physique, t. I, p. 680, Masson, édit., Paris.

F' représente l'action du liquide A sur B, ou inversement. QUINCKE (1) a trouvé que f n'est pas égal à $F_A - F_B$.

La tension superficielle résultante est :

$$f = F_A + F_B - 2 F'$$

Pour la mesure de la tension de surface, ANTONOW (2) indique de saturer le premier liquide du second, et, après une séparation complète, de former des gouttes d'un liquide dans l'autre.

Si d_A et d_B sont les densités des deux liquides, R , le rayon du capillaire, n le nombre de gouttes dans la mesure, on a :

$$f_{A/B} = \frac{V (d_A - d_B)}{n \cdot 2 \pi R}$$

Dans certaines conditions, il est impossible de suivre la technique d'ANTONOW. On ne peut donc pas connaître la valeur absolue des tensions de surfaces. Mais, comme le nombre des gouttes est proportionnel à cette tension, on peut comparer les valeurs de cette grandeur et surtout d'en suivre les variations lorsque la nature d'une phase reste constante.

Dans l'exécution de ces mesures, on fait écouler d'une pipette jaugée l'eau dans le liquide examiné et l'on compte le nombre de gouttes correspondant à l'écoulement d'un volume V . C'est ce que nous avons fait dans nos recherches.

3° MÉTHODE PAR ARRACHEMENT.

Un disque de verre placé à la surface d'un liquide est d'autant plus adhérent que la tension superficielle est plus

(1) QUINCKE. — Pogg. Ann., 134, 1, 1870.

(2) ANTONOW. — Journ. chim. phys., t. V, p. 132, 1907.

élevée. La force nécessaire pour vaincre cette adhésion est, à un facteur près, égale à la tension superficielle du liquide examiné.

Si P est la force considérée, l = la circonférence du disque ; S = sa surface ; f = la tension superficielle du liquide examiné, et d = sa densité. LEDUC et SACERDOTE (1) ont trouvé entre ces grandeurs la relation suivante :

$$P = l \cdot f + S \sqrt{2 f \cdot d}$$

LECOMTE DU NOUY remplace le disque par un anneau de platine et, au lieu de mesurer directement la tension superficielle du liquide examiné, il cherche à l'obtenir par comparaison avec celle d'un liquide type. Chaque mesure comporte la détermination de la valeur des moments des couples de torsion nécessaires à l'arrachement de l'anneau dans l'eau distillée et dans le liquide examiné. En prenant 76,8 dynes-cm. comme valeur de la tension superficielle de l'eau distillée à 18°, on calcule aisément la tension superficielle du liquide étudié.

4° MÉTHODE PAR ASCENSION CAPILLAIRE.

Si R est le rayon du capillaire, d la densité du liquide, f sa tension superficielle, g l'accélération de la pesanteur, la hauteur d'ascension h est donnée par la loi de JURIN. Si le capillaire est un cylindre vertical à base circulaire, l'équation de l'équilibre sera :

$$2 \pi R f = \pi R^2 h d \cdot g.$$

$$2 f = R \cdot h \cdot d \cdot g.$$

On évite la mesure de R et de h en prenant deux capillaires gradués de rayons différents, r_1 et r_2 . On les plonge dans un liquide type. Soit h_1 et h_2 les hauteurs d'ascension.

(1) LEDUC et SACERDOTE. — In *Mémorial des sciences physiques*, fascicule VII, 1929, Gauthier-Villars, édit., Paris.

On a :

$$2 \pi r_1 f = \pi r_1^2 \cdot h_1 \cdot d \cdot g .$$

$$2 \pi r_2 f = \pi r_2^2 \cdot h_2 \cdot d \cdot g .$$

d'où l'on tire :

$$h_1 = \frac{2 f}{d} \times \frac{1}{r_1} \times \frac{1}{g}$$

$$h_2 = \frac{2 f}{d} \times \frac{1}{r_2} \times \frac{1}{g}$$

$$h_1 - h_2 = \frac{2 f}{d \cdot g} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Posons :

$$h_1 - h_2 = l$$

$$l = \frac{2 f}{d \cdot g} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = \frac{l \cdot d}{2 f} \cdot g .$$

En prenant l'eau distillée comme liquide type, dont la tension superficielle est connue, on a la différence $\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$

On recommence l'expérience avec un liquide quelconque.

On trouvera :

$$l' = \frac{2 f'}{d'} \cdot \frac{l \cdot d}{2 f}$$

D'où :

$$f' = \frac{l' d'}{l d} \cdot f .$$

CHAPITRE II

TENSION SUPERFICIELLE DE L'HUILE D'OLIVE

La détermination des constantes physiques est un moyen fréquemment utilisé pour la caractérisation du degré de pureté des corps. La densité, la solubilité, la viscosité, l'indice de réfraction, la constante diélectrique, etc... ont été prises, en vue de l'analyse des huiles. On a également préconisé, mais assez rarement, la détermination de la tension superficielle. Cette dernière mesure a été faite en prenant le poids des gouttes fournies par un capillaire (1).

Nous avons essayé de déterminer la tension superficielle de quatre façons :

- 1° Méthode des gouttes dans l'air ;
- 2° Méthode des gouttes d'eau dans l'huile ;
- 3° Méthode des gouttes de solution NaOH dans l'huile ;
- 4° Méthode par arrachement des disques.

(1) D^r D. HOLDE. — Huiles et graisses, Librairie Polytechnique, Paris

§ 1. — METHODE DES GOUTTES DANS L'AIR

1° TECHNIQUE.

L'appareil se compose d'un flacon A, contenant le liquide examiné. Ce flacon est placé dans un thermostat. Le bouchon est percé de trois trous, dont deux permettent la communication respectivement avec une trompe à vide et avec un manomètre. Par le troisième passe la pipette de DUCLAUX de 5 cc.

Pour faire une mesure, on enfonce la pipette jusqu'à contact avec le liquide. On remplit la pipette légèrement au-dessus du trait d'affleurement supérieur par aspiration et l'on maintient le liquide en fermant l'orifice supérieur. On nettoie soigneusement l'extrémité capillaire au moyen d'un papier-filtre. On dispose le compte-gouttes bien verticalement dans le flacon A, le liquide examiné se trouve ainsi dans sa vapeur. On ouvre la partie supérieure et on compte le nombre de gouttes correspondant à l'écoulement de 5 cc.

On opère ensuite avec l'eau distillée, dont la tension superficielle est connue, ce qui permet de calculer aisément la tension superficielle de l'huile examinée. Nous avons donné plus haut la formule à utiliser dans ce cas.

Avant de procéder à la mesure de la tension superficielle des divers échantillons d'huiles, nous avons d'abord précisé l'influence de la vitesse de formation des gouttes, puis celle de la température, en opérant sur une huile d'olive pure.

2° INFLUENCE DE LA VITESSE DE FORMATION.

Les gouttes ne sont pas identiques entre elles dans une même mesure suivant, leur vitesse de formation. Celle-ci dépend surtout de la pression existant dans l'enceinte du récipient A.

La température de l'huile et de l'enceinte où se formaient les gouttes étant maintenue constante (18°), nous avons opéré sous différentes pressions.

a) *Pression atmosphérique.* — Nous avons observé tout de suite que la vitesse de formation des gouttes variait du simple au double pour la seule durée d'écoulement de la moitié du volume de la pipette : pour les dix premières gouttes, il fallait environ 1 minute 3 secondes pour la formation d'une d'entre elles ; lorsque la moitié de la pipette était vidée, il fallait 2 minutes. On sait que, dans ces conditions une mesure correcte de la tension superficielle est impossible.

b) *Sous pression réduite.* — L'enceinte où se formaient les gouttes était en relation avec un appareil à vide. Voici quelques résultats :

<i>Temps de formation des dix gouttes :</i>	16 sec.	14 sec.	8 sec.
<i>Nombre de gouttes :</i>	198	199	160

Il faut ajouter que, lorsque le temps de formation est de 8 secondes, la vitesse d'écoulement n'est que sensiblement constante ; au contraire, dans les autres cas, on obtient des résultats satisfaisants. Nous avons adopté, dans nos essais, la vitesse de 14 secondes pour X gouttes.

3° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Le flacon supportant la pipette de DUCLAUX était placé dans un thermostat dont on faisait varier la température. La vitesse de chute était de 14 secondes pour X gouttes.

Voici les résultats trouvés :

<i>Température :</i>	11°6	19°	25°	27°	30°	41°
<i>Nombre de gouttes :</i>	190	194,5	197	199	201	206

Nous avons vu plus haut que si : f' , n' , d' sont la tension superficielle, le nombre de gouttes et la densité à la température d'expérience de l'eau distillée ; f , n et d , les caractéristiques correspondantes de l'huile, la tension superficielle de cette dernière est donnée par la formule :

$$f = \frac{n' \cdot d}{n \cdot d'} \times f'$$

En prenant 73 dynes-cm. comme valeur de la tension superficielle de l'eau distillée à 18 degrés, à une température t quelconque, celle-ci est donnée par la formule :

$$f_t = f_0 (1 - \gamma t) \quad (1)$$

$$\gamma = 0,003$$

D'où l'on tire :

$$f_0 = \frac{73}{1 - (0,003 \times 18)} = 77,1 \text{ dynes cm.}$$

On obtient alors les résultats suivants pour l'eau distillée aux différentes températures :

<i>Température :</i>	11°6	19°	25°	30°	41°
<i>Tension superficielle :</i>	74,4	72,7	71,3	70,1	67,6

(1) R. DUBRISAY. — Mémorial des sciences physiques, fascicule VIII, 1929, p. 10, Gauthier-Villars, édit., Paris.

Calculons la valeur du nombre de gouttes fournies par l'écoulement de 5 cc. d'eau distillée à travers la pipette.

Nous savons que :

$$f_{15^{\circ}} = 77,1 (1 - 0,003 \times 15) = 73,6 \text{ dyn.}$$

D'autre part, à 15°, la pipette de DUCLAUX donne 100 gouttes avec l'eau distillée. On a alors les résultats suivants :

<i>Température :</i>	11°6	19°	25°	30°	41°
<i>Nombre de gouttes :</i>	98,9	101,2	103,2	104,8	108,8

Les densités de l'eau distillée à ces diverses températures sont :

<i>Température :</i>	11°6	19°	25°	30°	41°
<i>Densité :</i>	0,999	0,998	0,997	0,995	0,992

D'autre part, la densité de l'huile d'olive varie avec la température et elle est donnée à une température quelconque t par la relation :

$$d_t = d_{15} - [6,29 \times 10^{-4} (t - 15)]$$

Les densités de l'huile d'olive aux diverses températures considérées seront donc :

<i>Température :</i>	11°6	19°	25°	30°	41°
<i>Densité :</i>	0,919	0,915	0,911	0,908	0,901

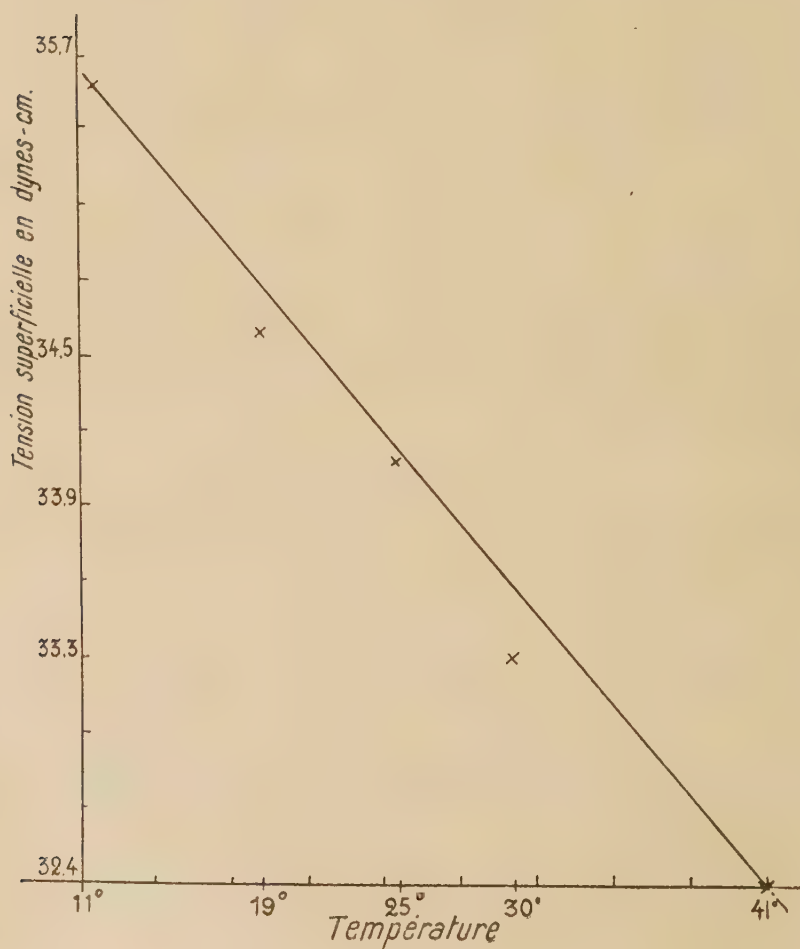
Reprenons la formule plus haut, qui donne la valeur de la tension superficielle. En remplaçant les lettres par leurs valeurs, nous aurons :

<i>Température :</i>	11°6	19°	25°	30°	41°
<i>Tension superficielle :</i>	35,6	34,6	34,1	33,3	32,4

Groupons ces résultats en un seul tableau :

Température	Eau distillée			Huile d'olive		
	n'	d'	f' dyn.-cm	n	d	f dyn.-cm
11°6	98,9	0,999	74,4	190	0,919	35,6
19°	101,2	0,998	72,7	194	0,915	34,6
25°	103,2	0,997	71,3	197	0,911	34,1
30°	104,8	0,995	70,1	201	0,908	33,3
41°	108,8	0,992	67,6	206	0,901	32,4

Représentons graphiquement ces résultats :



La variation de la tension superficielle de l'huile d'olive avec la température est représentée par une droite.

L'équation de cette droite est de la forme :

$$\begin{aligned} y &= a - b t && \text{à } t^{\circ} \\ y' &= a - b t' && \text{à } t'^{\circ} \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} y - y' &= b (t' - t) \\ b &= \frac{y - y'}{t' - t} \end{aligned}$$

En prenant pour t et t' des différentes valeurs du tableau, nous constatons que le coefficient angulaire varie de 0,10 à 0,12, nombres très voisins. Nous avons adopté 0,11.

La valeur de $a = y + b t$ sera :

<i>Température :</i>	11°6	19°	25°	30°	41°
<i>a :</i>	36,8	36,7	36,8	36,6	36,9

En prenant 36,8 comme valeur de a , l'équation de la droite représentative de la variation de la tension superficielle avec la température sera :

$$f = 36,8 - 0,11 t.$$

On peut également évaluer l'ordonnée à l'origine par extrapolation graphique. Nous obtenons ainsi la valeur 36,8.

4° TENSION SUPERFICIELLE DE L'HUILE D'OLIVE DE DIFFÉRENTES ORIGINES PAR LA MÉTHODE DES GOUTTES DANS L'AIR.

Nous avons suivi dans ces déterminations, la technique indiquée plus haut. Ces mesures ont été faites à 17° et à la vitesse de chute de 14 secondes par X gouttes.

Nous avons trouvé les nombres de gouttes suivant :

<i>Huile :</i>	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	A	B	C	D
<i>Nombre de gouttes :</i>	193	192,5	193	192,5	200	195	192,5	192

En prenant 73 dynes-cm. comme valeur de la tension su-

perficielle de l'eau à 18°, par la méthode des gouttes, la tension superficielle de celle-ci à 17° sera :

$$f'_{170} = 77,1 (1 - 0,003 \times 17) = 73,1$$

Le nombre de gouttes fournies par l'écoulement de 5 cc. d'eau distillée à cette température est de 100,6 ; la densité de l'eau à 17° est de 0,998.

Les densités des divers échantillons d'huile d'olive à 17° sont :

<i>Huile :</i>	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	A	B	C	D
<i>Densité :</i>	0,916	0,917	0,916	0,916	0,916	0,916	0,917	0,917

Nous avons groupé les résultats dans le tableau suivant :

	Nombre de mesures	Nombre de gouttes	Tension superficielle dynes-cm.
Eau distillée		100,6	73,1
Huile n° 1	3	193	34,9
Huile n° 2	3	192	35,1
Huile n° 3	3	193	34,9
Huile n° 4	3	192,5	35,0
Huile A	4	200	33,7
Huile B	4	195	34,6
Huile C	4	192,5	35,1
Huile D	4	192	35,1

On voit que, pour les différents échantillons d'huile d'olive, la tension superficielle mesurée par la formation des gouttes dans l'air est une grandeur sensiblement constante. Les différences observées sont assez faibles,

§ II — METHODE DES GOUTTES
FORMEES DANS UN MILIEU NON MISCIBLE
AVEC LE LIQUIDE EXAMINE

1° MÉTHODE ANTONOW (1).

L'auteur préconise la technique suivante : bien mêler les deux liquides par agitation prolongée ; laisser séparer ; soutirer la partie inférieure et, au moyen d'une pipette, faire écouler dans l'autre liquide un volume V , en comptant le nombre de gouttes fournies. L'auteur a donné une formule, que nous avons reproduite plus haut, permettant de calculer la tension interfaciale des deux liquides.

Nous avons essayé de suivre cette technique. Malheureusement beaucoup d'huiles donnent, par cette méthode, de petits grumeaux très ténus qu'il nous a été impossible d'éliminer par centrifugation ordinaire. Le milieu restant trouble, il nous a été difficile de suivre la formation de la goutte dans un pareil milieu. Aussi avons-nous abandonné cette technique.

2° MÉTHODE DES GOUTTES D'EAU DANS L'HUILE.

Notre appareil se compose des deux flacons A et B contenant respectivement l'eau distillée et l'huile examinée, et portés par un support. Le tout est plongé dans un thermostat.

(1) Zeit. phys. chem., t. 112, p. 461, 1924.

On remplit le compte-gouttes avec de l'eau distillée. Avant d'immerger la partie capillaire du compte-gouttes dans l'huile, il importe de bien l'essuyer avec du papier-filtre. Dans cette mesure, le compte-gouttes doit être bien vertical.

Dès le début de nos essais, nous avons été tout de suite frappés par l'irrégularité des résultats obtenus ; tantôt la goutte se formait suivant le diamètre extérieur, tantôt suivant le diamètre intérieur. Or, l'inclinaison du compte-gouttes, ainsi que la variation de la vitesse de chute ne produisent pas une variation si grande dans la formation de la goutte. Nous avons pensé que la cause de l'irrégularité constatée serait due à la mince pellicule d'huile qui reste dans le compte-gouttes après chaque mesure. Nous avons donc lavé à chaud la pipette après chaque mesure, avec une solution de soude ; un rinçage sérieux à l'eau ordinaire et à l'eau distillée complétait le lavage. Nous avons obtenu alors des résultats constants, les gouttes se formaient toujours suivant le diamètre extérieur.

Nous pouvons expliquer l'anomalie précédente par la propriété que possède l'eau de mouiller mieux le verre que l'huile. Après chaque mesure, l'eau étant complètement écoulée, on constate que le capillaire se garnit d'une petite quantité d'huile. La pipette n'étant pas lavée, lorsqu'on aspire de l'eau pour une nouvelle mesure, on entraîne avec elle cette petite couche d'huile qui se dépose ainsi à l'intérieur du compte-gouttes. Dès lors, l'eau distillée n'est plus en contact avec le verre ; la paroi n'est donc plus mouillée, les gouttes se forment, du moins en partie, selon le diamètre intérieur. Le nombre de gouttes donné par la même pipette est alors au moins deux fois plus élevé. Des faits analogues ont été constatés par d'autres auteurs, en particulier par GAY.

Résultats :

Mesures faites à 20°5 ; la vitesse de formation des gouttes est de 2 secondes 3 par goutte.

Huile d'olive	Nombre de mesures	Nombre de gouttes
N° 1	7	29,5 ± 0,5
N° 2	6	24,5
N° 3	7	30,5
N° 4	5	24,5
A	4	28
B	3	25
C	4	24,5
D	4	24

Notons tout de suite, que l'appréciation des huiles d'olive par cette technique donne une conclusion différente de celle obtenue par la méthode précédente : la tension superficielle n'est plus constante.

Nous donnerons plus loin l'explication de cette différence.

3° MÉTHODE DES GOUTTES DE SOLUTION SODÉE DANS L'HUILE.

Nous avons utilisé le même appareil que dans la précédente méthode, mais, à la place de l'eau distillée, nous avons mis une solution de soude.

Nous avons d'abord cherché à déterminer le titre de la solution sodique, qui donnerait l'écart le plus grand entre les déterminations des diverses huiles. Voici brièvement résumés quelques-uns de nos essais :

1° NaOH N/100 — température 22°.

Les gouttes ne se forment pas bien ; on a une suite continue de liquide. Une mesure dans cette condition est im-

possible. Il en est de même pour une solution de soude N/200 et N/400.

Pour une solution de soude N/800 et N/1000, les gouttes commencent à se former nettement ; mais elles sont encore reliées entre elles par un pédicule liquide. Il est encore impossible de faire des mesures exactes dans ces conditions.

Avec une solution de soude N/1500, les gouttes se forment bien, mais il reste encore un tout petit pédicule qui se sépare et suit la goutte dans sa chute. Cette dilution n'est pas encore utilisable.

2° NaOH N/2000 — température 21°.

Les gouttes se forment bien dans ce cas. Les résultats trouvés sont 30, 30,5, 30, le volume de la pipette étant de 5 cc.

Nous avons poussé la dilution plus loin. Avec une solution de soude N/2500, des gouttes se forment bien, mais leur nombre est peu supérieur à celui obtenu avec l'eau distillée. Enfin, une solution N/4000 donne le même nombre de gouttes que l'eau distillée.

Nous avons choisi la dilution NaOH N/2000, comme étant celle qui convient le mieux à nos expériences.

Voici maintenant les résultats obtenus à 20° ; la vitesse de chute est de 2 sec. 5 par goutte.

Huile	Nombre de mesures	Nombre de gouttes
A	4	38,5
B	4	33
C	4	30
D	3	30

Ces résultats, comparés avec ceux obtenus dans la méthode précédente, montrent un écart encore plus grand entre les divers échantillons d'huile d'olive.

§ III. — METHODE PAR ARRACHEMENT

La mesure de la tension superficielle par ce procédé, nécessite l'emploi d'un appareil désigné par LECOMTE DE NOUY, sous le nom de tensiomètre. Il est toutefois assez aisé d'en construire un.

Cet appareil est une balance de torsion. Il se compose essentiellement d'un fil d'acier tendu entre les deux branches d'un support ; une de ses extrémités est fixe, l'autre est solidaire d'une aiguille qui se déplace devant un cadran gradué. En son milieu est fixé un levier qui porte suspendu à son extrémité un anneau de platine.

En faisant tourner l'aiguille, on provoque la torsion du fil et, par suite, un mouvement du levier, si celui-ci est libre et, dans le cas contraire, on crée une force proportionnelle à l'angle de torsion.

Le liquide à examiner est mis dans un petit cristalliseur fixé dans un autre qui nous sert de thermostat. L'ensemble est porté par un support mobile. Une vis micrométrique permet de faire opérer au récipient contenant le liquide de petits mouvements ascensionnels. On met de l'eau dans le thermostat. Un thermomètre plongeant dans le liquide étudié permet d'avoir sa température et sert d'agitateur. Nos déterminations ont été prises environ une minute après l'agitation.

Dès lors, la mesure se fait de la façon suivante : on met l'aiguille au zéro, il faut alors que le bras du levier soit bien horizontal ; s'il n'est pas horizontal, on l'y amène en tendant plus ou moins le fil d'acier. On met de l'eau distillée dans le petit cristalliseur. Par le support mobile, on amène le niveau libre du liquide jusqu'au voisinage de l'anneau de platine et on parfait le réglage avec la vis micrométrique, jusqu'à amener l'eau distillée en contact avec l'anneau. On tourne l'aiguille jusqu'à ce que l'anneau se détache.

Nous avons fait sept déterminations avec l'eau distillée : à 17° nous avons trouvé un angle de torsion égal à 62 grades. En prenant 76,8 dynes-cm., comme valeur de la tension superficielle de l'eau distillée à 18°, chaque grade de notre appareil équivaut à 1,2 dynes-cm. à 17°.

Remarque. — Afin d'éviter l'erreur qui pourrait résulter de la différence de vitesse de l'arrachement de l'anneau, nous nous sommes efforcés de faire nos mesures en tournant toujours l'aiguille lentement, sensiblement à la même vitesse. D'autre part, l'agitation du liquide et la mesure faite seulement une minute après, nous a permis de faire nos essais sensiblement dans les mêmes conditions. Enfin, nos instruments de mesure ont été toujours tenus dans une propreté rigoureuse.

1° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Nous avons étudié l'influence de la température sur la tension superficielle des différentes sortes d'huiles : huile d'olive ordinaire, huile d'amandes douces, huile d'olive purifiée, huile de foie de morue.

Voici les résultats obtenus :

HUILE D'OLIVE ORDINAIRE

Température	Nombre de mesures	Angle de torsion (grades)	Tension superficielle (dynes cm.)
10	4	31,5	37,8
14	4	31	37,2
19	4	30,5	36,6
25	5	30	36
38	5	29,8	35,7

HUILE D'AMANDES DOUCES

Température	Nombre de mesures	Angle de torsion (grades)	Tension superficielle dynes-cm.
3	3	32,5	39
5	4	32,2	38,6
10	2	31,7	38
15	3	31,2	37,4
17	5	31	37,2
20	3	30,7	36,8
25	4	30,2	36,2
30	3	30	36
35	2	29,7	35,6
40	3	29,7	35,6

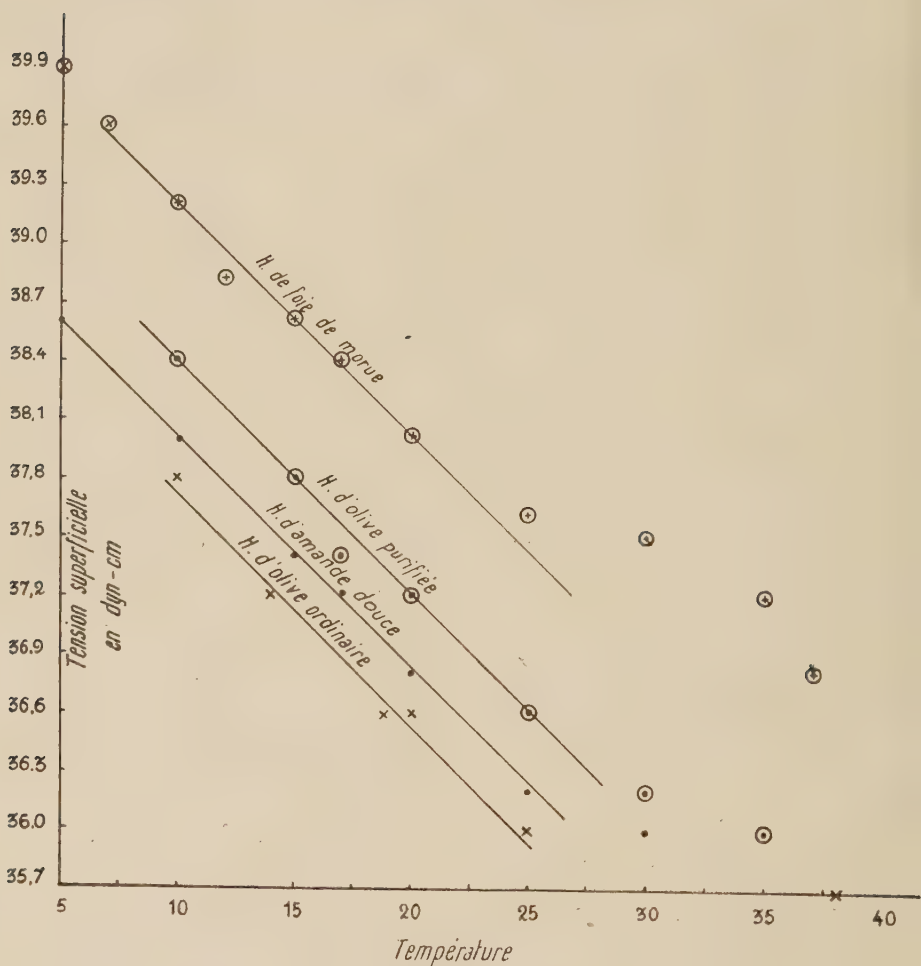
HUILE D'OLIVE PURIFIÉE

Température	Nombre de mesures	Angle de torsion (grades)	Tension superficielle dynes-cm.
10	4	32	38,4
15	4	31,5	37,8
17	6	31,2	37,4
20	4	31	37,2
25	4	30,5	36,6
30	2	30,2	36,2
35	3	30	36

HUILE DE FOIE DE MORUE

Température	Nombre de mesures	Angle de torsion	Tension superficielle
5	4	33,3	39,9
7	3	33	39,6
10	3	32,7	39,2
12	3	32,4	38,8
15	4	32,2	38,6
17	5	32	38,4
20	4	31,7	38
25	4	31,4	37,6
30	3	31,3	37,5
35	3	31	37,2
37	3	30,7	36,8

Représentons graphiquement ces résultats.



Ainsi nous voyons qu'entre 5° et 30°, la variation de la tension superficielle des huiles diverses avec la température, est représentée par une droite. En outre, ces droites sont parallèles entre elles, elles ont même coefficient angulaire. Leur équation est de la forme :

$$f = a - bt$$

L'ordonnée à l'origine a , seule varie. Voici leur équation :

Huile d'olive ordinaire : $f = 39 - 0,12 t$

Huile d'amandes douces : $f = 39,2 - 0,12 t$

Huile d'olive purifiée : $f = 39,7 - 0,12 t$

Huile de foie de morue : $f = 40,4 - 0,12 t$

La tension superficielle varie donc linéairement avec la température, à la condition d'opérer, entre certaines limites de température. Mais nos résultats montrent qu'au-delà de 30° il n'en est plus de même. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par la méthode des gouttes dans l'air. Par cette dernière méthode, nous avons trouvé que la tension superficielle est aussi une fonction linéaire de la température et que la droite représentative obtenue a comme coefficient angulaire $b = 0,11$.

Les formules ci-dessus sont à rapprocher de celle obtenue pour l'eau distillée ; on trouve, en effet, entre 0° et 30° l'expression :

$$f = 81 - 0,10 t \quad (1)$$

2° TENSION SUPERFICIELLE DE L'HUILE D'OLIVE DE DIFFÉRENTES ORIGINES.

Nos mesures ont été faites à 20° , avec une erreur de 1,5 %.

Nous avons trouvé pour les différents échantillons d'huile d'olive la même valeur pour leur tension superficielle :

$$f = 36,6 \text{ dynes-cm.}$$

(1) Voir courbe fig. 3, in H. VIGNERON, Précis de chimie physique, Masson, édit., Paris.

Ces résultats nous montrent que la méthode par arrachement (avec l'appareil mis à notre disposition) ne permet pas de différencier les divers échantillons d'huiles d'olive, comme les deux autres méthodes précédemment utilisées.

§ IV TENSION SUPERFICIELLE DE L'HUILE D'OLIVE PURIFIÉE

Dans la purification de l'huile d'olive, nous avons suivi la technique indiquée dans le Codex de 1908.

Sur les quatre échantillons d'huiles d'olive ainsi traités, nous avons déterminé la tension superficielle par les méthodes décrites plus haut.

1° MÉTHODE DES GOUTTES DANS L'AIR.

Mesures faites à 17° ;

Erreur 2 % ;

Vitesse de chute : 14 secondes pour X gouttes.

Nous avons trouvé, pour les différents échantillons, les nombres de gouttes suivants :

<i>Huile :</i>	A	B	C	D
<i>Nombre de gouttes :</i>	195,5	195	195	195

Nous avons vu plus haut que la tension superficielle de l'huile d'olive est donnée par la formule :

$$f = \frac{n' f' d}{n d'}$$

où n' , f' , d' sont le nombre de gouttes, la tension superficielle et la densité de l'eau distillée à la température d'expérience et n , f , d , sont les caractéristiques correspondantes de l'huile d'olive. En remplaçant les lettres par leur valeur, et après calcul, nous trouvons les résultats suivants, consignés dans le tableau ci-dessous. Nous donnons en même temps la tension superficielle de ces huiles avant purification.

Huile d'olive	Nombre de mesures	Tension superficielle dynes-cm.	
		Avant	Après
A	3	33,7	34,5
B	3	34,6	34,6
C	4	35,1	34,6
D		35,1	34,6

La méthode des gouttes dans l'air donne, comme nous l'avons déjà dit, des différences entre les divers échantillons d'huiles d'olive avant purification ; mais celles-ci sont assez faibles. Cette méthode nous indique qu'après purification, la tension superficielle de l'huile d'olive est bien constante.

2° MÉTHODE DES GOUTTES D'EAU DANS L'HUILE.

Nos mesures ont été faites à 20° et à la vitesse de 2 secondes 3 par goutte.

Huile d'olive	Nombre de mesures	Nombre de gouttes	
		Avant	Après
A	3	28	26
B	5	25	23,5
C	4	24,5	24
D	4	24	23

Les résultats sont sensiblement les mêmes avant et après purification : dans les deux cas, l'huile d'olive A se sépare des trois autres échantillons. Nous reviendrons plus loin sur ce point particulier.

3° MÉTHODE DES GOUTTES DE NaOH N/2000 DANS L'HUILE.

Mesures faites à 20° ; vitesse de chute 2 secondes 3 par goutte.

Huile d'olive	Nombre de mesures	Nombre de gouttes	
		Avant	Après
A	5	38,5	35
B	3	33	33
C	4	30	33,5
D	3	30	32,5

Ici encore, nous retrouvons, après purification le même nombre de gouttes pour les échantillons B, C et D. L'échantillon A donne un nombre de gouttes légèrement supérieur. Le phénomène constaté est donc analogue au précédent ; mais on peut noter qu'après purification les tensions superficielles des divers échantillons présentent un écart moins grand qu'avant purification. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

4° MÉTHODE PAR ARRACHEMENT.

Nous avons fait nos essais à 17°, avec l'appareil décrit plus haut. Nous trouvons ici la même valeur de la tension superficielle. Pour les quatre échantillons, cette valeur est de 37,4 dynes-cm, nombre légèrement supérieur à celui trouvé pour ces mêmes huiles avant purification.

CONCLUSION.

Par cette étude, nous constatons que la tension superficielle de l'huile d'olive est une constante bien déterminée et facile à mesurer. Pourtant si l'on examine les tensions superficielles de l'huile d'olive avant purification, on constate que cette constante physique varie à raison inverse du degré d'acidité de l'huile. Mais, après lavage, c'est-à-dire après la suppression de la presque totalité de l'acide libre, quelle que soit l'origine de l'échantillon d'huile d'olive examiné, ainsi que le montre le tableau suivant :

TENSION SUPERFICIELLE

ACIDITÉ

Huile d'olive	Avant lavage				Après lavage				en NaOH N/10 cc.
	Air	Eau	Soude	arrach.	Air	Eau	Soude	arrach.	
A	33,7	28	38	36,6	34,5	26	35	37,4	10
B	34,6	25	33	36,6	34,6	23,5	33	37,4	4,1
C	35,1	24,5	30	36,6	34,6	24	33,5	37,4	2
D	35,1	24	30	36,6	34,6	23	32,5	37,4	1,9

Rapprochons ce résultat de celui que l'on a tiré de l'étude de la déviation oléo-réfractométrique d'une huile d'olive. Malgré que tous les ouvrages qui traitent des huiles d'olive

Nous avons déterminé le degré d'acidité de nos échantillons d'huile par la méthode classique. Nos résultats sont mis en regard des tensions superficielles correspondantes.

s'accordent pour assigner à ces huiles une déviation moyenne de 0 à + 2, l'expérience montre des chiffres bien différents de ceux fixés par la généralité des auteurs.

H. DEBONO (1), dans sa thèse de doctorat en pharmacie, constate des déviations négatives n'ayant jamais été signalées pour des huiles d'olive. D'autre part, la déviation devient normale après lavage à l'alcool. L'anomalie dans la déviation oléo-réfractométrique serait due à l'acidification de l'huile d'olive. C'est pourquoi VILLIERS et COLLIN (2) demandent que l'on donne la déviation AMAGAT avant et après lavage.

La même précaution doit être prise pour la détermination de la tension superficielle de l'huile d'olive.

Des quatre méthodes que nous avons indiquées pour la détermination de la tension superficielle, celle par arrachement paraît être la moins sensible. Nous pensons que cela tient uniquement au manque de sensibilité de l'appareil que nous posédons pour effectuer ces mesures (3). La méthode par gouttes, relativement facile à suivre, donne des résultats satisfaisants. Avec la détermination de la tension interfaciale eau distillée-huile ou NaOH N/200-huile, on peut prétendre à des précisions beaucoup plus grandes.

(1) H. DEBONO. — Etude des fluorescences de quelques huiles de Tunisie, Algérie, Maroc (Thèse de docteur de l'Université de Montpellier « mention pharmacie », décembre 1930).

(2) VILLIERS et COLLINS. — Falsifications des substances alimentaires, p. 656, Octave Doin, édit., Paris.

(3) De nouvelles mesures seront faites prochainement dans le laboratoire du professeur CANALS, avec un appareil donnant le centième de dyne.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE LA TENSION SUPERFICIELLE
DE QUELQUES ECHANTILLONS
D'HUILES MEDICINALES ET ALIMENTAIRES

En utilisant les méthodes indiquées plus haut et en tenant compte de toutes les observations faites, nous avons déterminé la tension superficielle de toute une série d'échantillons d'huiles diverses alimentaires et médicinales.

Voici nos résultats :

1° MÉTHODE DES GOUTTES DANS L'AIR.

Température : 17°

Vitesse chute : 14 secondes pour X gouttes ;

Erreur relative : 1,5 %.

Huile	Nombre de mesures	Nombre de gouttes	Tension superficielle dynes-cm.
Olive B camphrée	3	199	33,9
Jusquiamé	4	199	34,2
Coton	5	196	34,6
Foie de morue brune	3	195	35
Foie de morue créosotée	4	195	35
Foie de morue ambrée	4	194	35,2
Noix	3	193,5	35,2
Amande pure	5	192	35,3
Foie de morue blanche	3	192	35,5
Œillette	4	191,5	35,5
Amande ordinaire	3	187	36,1
Colza	4	186	36,2
Ricin	2	157	43,6

2° MÉTHODE DES GOUTTES D'EAU DANS L'HUILE.

Température : 20° ;

Vitesse de chute : 2 secondes 5 par goutte ;

Erreur absolue : 0,5.

Huile	Nombre de mesures	Nombre de gouttes
Olive B camphrée	4	26
Colza	6	32,5
Arachide	4	21
Amande ordinaire	3	24,5
Amande pure	3	26
Coton	4	22
Œillette	3	31
Jusquiamé	4	37
Noix	4	31,5
Foie de morue blanche	4	23
Foie de morue ambrée	3	26
Foie de morue brune	4	30
Foie de morue créosotée	3	22,5
Ricin	3	7,5

3° MÉTHODE DES GOUTTES DE NaOH N/2000 DANS L'HUILE.

Température : 20° ;

Vitesse de chute : 2 secondes 5 par goutte ;

Erreur absolue : 0,5.

Huile	Nombre de mesures	Nombre de gouttes
Olive B camphrée	3	33,5
Colza	4	37
Arachide	3	27
Amande ordinaire	4	32
Amande pure	3	31
Coton	3	24,5
Œillette	5	38
Jusquiamé	4	48
Noix	3	35
Foie de morue blanche	3	31
Foie de morue ambrée	3	31,5
Foie de morue brune	4	40,5
Foie de morue créosotée	4	30,5
Ricin	5	8

4° MÉTHODE PAR ARRACHEMENT.

Température : 17° ;

Erreur relative : 1 %.

Huile	Nombre de mesures	Tension superficielle dynes-cm.
Olive B camphrée	4	37,8
Colza	3	37,8
Arachide	4	39
Amande ordinaire	5	37,2
Amande pure	6	37,2
Coton	7	37,8
Œillette	5	37,8
Jusquiamé	6	37,4
Noix	4	39,2
Foie de morue blanche	4	38,4
Foie de morue ambrée	3	37,8
Foie de morue brune	4	37,2
Foie de morue créosotée	3	37,8
Ricin	3	42,7

CHAPITRE II

AUTRES CONSTANTES PHYSIQUES DES HUILES

Nous avons pris systématiquement quelques constantes physiques des huiles que nous avons examinées de façon à être renseignés sur les échantillons mis à notre disposition et ensuite pour pouvoir comparer la tension superficielle à ces constantes.

Voici celles que nous avons déterminées et les techniques suivies :

1° DENSITÉ.

Elle a été prise à 15° par la méthode du flacon.

2° VISCOSITÉ ABSOLUE à 33°5.

Nous avons utilisé le viscomètre de BAUME. Pour obtenir une température constante, nous avons mis dans la jaquette thermostatique, de l'éther que nous avons porté à ébullition sous pression atmosphérique.

3° DÉVIATION OLÉO-RÉFRACTOMIQUE.

Nous l'avons déterminée à 22°, avec l'oléo-réfractomètre d'AMAGA et FERDINAND-JEAN.

4° INDICE DE RÉFRACTION.

Nos déterminations ont été faites avec le réfractomètre de FERY, avec thermostat. La lumière employée est celle qui correspond à la raie D du sodium.

5° DISPERSION SPÉCIFIQUE.

Nous avons pensé appliquer à l'huile les mesures que DARMOIS (1) a effectuées sur les carbures d'hydrogène. Cet auteur, en opérant à la même température, prenait deux indices de réfraction du même corps en utilisant deux lumières monochromatiques différentes. Il calculait ainsi la différence des deux indices, qu'il rapportait ensuite à la densité du corps. Le nombre obtenu s'appelle la dispersion spécifique :

n_d^t = indice du corps en lumière sodée

n_i^t = indice du corps à la lumière indigo de l'arc au mercure

d_t = densité

on a :

$$\frac{n_i^t - n_d^t}{d_t} = \frac{\Delta n}{d_t} = \text{dispersion spécifique}$$

Δn étant la dispersion partielle

(1) DARMOIS. — C. R., 1920, t. 171, p. 952.

Nous avons étudié l'indice de réfraction de quelques échantillons d'huiles avec la raie : $\lambda = 5.893 \text{ \AA}$

et avec la raie indigo : $\lambda = 4.358 \text{ \AA}$

Soient :

n = indice du prisme à angle variable ;

$\frac{A}{2}$ = angle du prisme liquide ;

d = distance du rayon lumineux à l'axe optique ;

R = rayon de courbure des lentilles ;

x = indice de réfraction du liquide en expérience.

Entre ces grandeurs, nous avons la relation suivante :

$$(n - 1) \times \frac{d}{R} = (x - 1) \frac{A}{2}$$

D'où :

$$x - 1 = 2 \frac{(n - 1) d}{A \cdot R}$$

Posons :

$$K = \frac{2 (n - 1)}{A \cdot R}$$

$$x - 1 = K \cdot d$$

La constante K a été faite égale à l'unité pour la lumière du sodium.

Si l'on change la radiation employée n , indice de la matière des lentilles, variera également. Par suite, il faut déterminer la constante K pour la radiation : $4.358 \text{ \AA}$

De la formule indiquée plus haut, on tire :

$$K = \frac{x - 1}{d}$$

Connaissant x pour une longueur d'onde déterminée, mesurant d , nous pouvons évaluer K .

En prenant l'eau distillée et en dressant la courbe de variation de son indice (1) en fonction de la longueur d'onde à la température de 20° , on déterminera x pour la raie $4.358 \text{ \AA}$

Nous avons trouvé : $x = 1,3384$.

En notant d dans cette même mesure, on peut calculer K . On a :

$$K = \frac{1,3384 - 1}{0,3320} = 1,0193$$

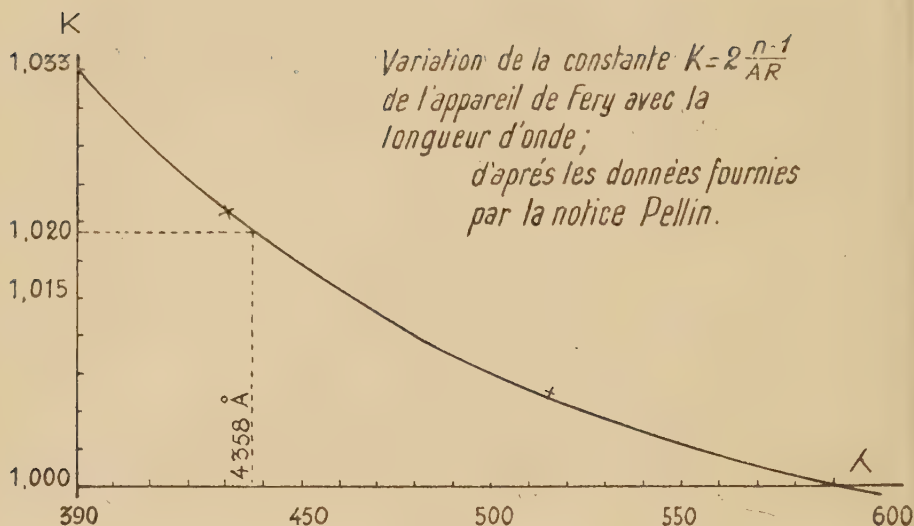
D'autre part, J.-B. BAILLE a donné la valeur de K pour diverses longueurs d'ondes.

Voici ces résultats:

Raie :	B	C	D	b	C	H
K :	0,992	0,994	1,000	1,011	1,022	1,033

Avec ces données, nous avons tracé la courbe de variation de la constante K avec la longueur d'onde. Ce qui nous a permis de déterminer la valeur de K pour la raie $4.358 \text{ \AA}$

(1) Les données sont fournies par le recueil des constantes physiques, p. 174, table 185.



Nous avons trouvé $K = 1,020$, nombre très voisin de la valeur trouvée plus haut.

Dans nos déterminations de l'indice de réfraction des huiles en lumière indigo, nous avons utilisé la valeur : $K = 1,020$.

INDICE DE RÉFRACTION DES HUILES EN LUMIÈRE INDIGO.

Il est nécessaire de filtrer la raie indigo fournie par la lampe au mercure. On met alors sur le trajet des rayons une cuve contenant une solution de sulfate de cuivre ammoniacal à 2 gr. 5 %. On absorbe ainsi les raies violettes et la raie vert-chou ; seule la raie $4,358 \text{ Å}$ passe à travers la solution.

Résultats à 20° .

Huile	n_i	n_d	Δn	$\frac{\Delta n}{d}$	Densité
Arachide	1,4798	1,4696	102×10^{-4}	111×10^{-4}	0,915
Amande	1,4764	1,4708	56×10^{-4}	610×10^{-4}	0,917
Noix	1,4871	1,4760	111×10^{-4}	120×10^{-4}	0,924
Ricin	1,4949	1,4844	105×10^{-4}	109×10^{-4}	0,961

Δn est connu à 2×10^{-4} près, l'écart entre la dispersion partielle des huiles étudiées est net. Pour ces diverses huiles, les différences observées entre les valeurs de la dispersion spécifique, sont encore plus grandes. Cependant, les différences sont aussi grandes entre les indices, ceux-ci étant connus à la quatrième décimale.

dans le tableau ci-dessous les résultats précédemment obtenus, ainsi que les autres constantes déterminées par nous.

Huile	TENSION SUPERFICIELLE				Densité	Indice de réfraction	Indice de réfraction	Viscosité
	Air	Eau	NaOH %/2000	Arrachement	(à 15°)	(à 20°)	(à 22°)	(à 33°5') (centipoises)
Olive A	gouttes	gouttes	gouttes	dynes-cm.				
Olive B campurée	200	28	38,5	36,6	0,917	1,467	— 2	41
Jusquame	199	26	33,5	37,8	0,917			41
Olive A purifiée	199	37	48	37,4	0,926			32,1
Coton	195,5	26	35	37,4	0,917			41
Olive B purifiée	196	22	24,5	37,8	0,924		16	38,6
Olive C purifiée	195	23,5	33	37,4	0,917			41
Olive D purifiée	195	24	33,5	37,4	0,918			41
Olive B	195	23	32,5	37,4	0,918			41
Olive n° 1	193	25	33	36,6	0,917	1,467	— 1	41
Olive n° III	193	29,5			0,917	1,467		
Foie de morue brune	193	30,5			0,917	1,468		
Foie de morue créosotée	195	30	40,5	37,2	0,928	1,4854	37	31,2
Olive n° IV	192,5	22,5	30,5	37,8	0,928			29,7
Olive n° II	192,5	24,5			0,917	1,467		
Olive C	192,5	24,5	30	36,6	0,918	1,466	1,5	41
Olive D	192	24	34,5	36,6	0,918	1,468	2,5	41
Foie de morue ambrée	194	26			0,928	1,467	39	31
Noix	193,5	31,5			0,927	1,4855	32	28,7
Amande pure	192	26	31	37,2	0,921	1,4760	8	37
Foie de morue blanche	192	23	31	37,2	0,928	1,4816	41	31,4
Enllette	191,5	31	38	37,8	0,926	1,4708	25	33,6
Arachide	189,6	21	27	39	0,918	1,4696	4	40,5
Amande ordinaire	187	24,5	32	37,2	0,919	1,4772	6	37
Colza	186	32,5	37	37,8	0,917	1,4735	17,5	
Ricin	157	7,5	8	42,7	0,932	1,4844	42	341,0

CONCLUSION.

I. — La tension superficielle mesurée par la méthode des gouttes dans l'air varie dans des limites assez étroites. En exceptant l'huile de ricin, on a (en gouttes) 200 à 180.

II. — Les différences sont beaucoup plus nettes lorsqu'on apprécie la tension superficielle par la méthode des gouttes d'eau distillée et de la solution sodique dans l'huile :
eau = 37 à 21 ; soude = 48 à 24,5

Dans ces trois cas, on note une différence très nette de la tension de l'huile de ricin par rapport à celle des autres huiles.

III. — La méthode par arrachement, avec l'appareil que nous avons utilisé, donne des valeurs peu différentes pour les divers échantillons examinés.

IV. — Si l'on compare les limites extrêmes obtenues avec les valeurs de la tension superficielle des huiles examinées (1), avec les limites des autres constantes physiques, on constate que l'écart entre les limites de la tension superficielle est plus accentué lorsqu'on apprécie celle-ci par la méthode des gouttes d'eau, ou mieux, de solution alcaline dans l'huile.

(1) Nous exceptons l'huile de ricin, dont les constantes sont trop différentes de celles obtenues pour les autres huiles.

On peut se rendre compte de ce fait en établissant la valeur du rapport :

$$\frac{\text{limite supérieure} - \text{limite inférieure}}{\text{limite inférieure}} \times 100$$

Tension	{	milieu air	7,52
superficielle	{	milieu huile { eau	76,19
		NaOH N/2000	95,90
Densité			1,19
Indice de réfraction			1,26
Indice oléo-réfractométrique			2150
Viscosité			42,85

En définitive, la tension superficielle permet de caractériser les huiles diverses mieux que la densité, l'indice de réfraction et la viscosité. Toutefois, la déviation oléo-réfractométrique reste un moyen encore plus sûr de différenciation.

V. — Si l'on classe les huiles par ordre croissant de tension superficielle dans l'air, on constate que cet ordre n'est plus le même avec les autres méthodes de mesure. Ainsi l'huile de colza a une tension superficielle des plus élevées par la méthode des gouttes dans l'air ; elle est, au contraire, faible, lorsqu'elle est déterminée par les autres méthodes par gouttes. On peut faire la même remarque pour l'huile d'œillette.

Une observation inverse de la précédente peut être faite pour les huiles d'olive purifiées : la tension superficielle est assez faible lorsqu'elle est mesurée par la méthode des gouttes dans l'air ; elle est, par contre, assez élevée lorsqu'on utilise les deux autres méthodes.

Il faudra donc, dans la détermination de la tension superficielle, spécifier la méthode suivie.

Nous pensons que l'anomalie signalée vient du fait que l'on apprécie la tension superficielle par des méthodes analogues, en apparence seulement. En effet, lorsque la goutte d'eau se forme dans l'huile, il y a à la surface de séparation de ces deux fluides des phénomènes autres que ceux de la tension superficielle. On sait que lorsqu'une substance s'étale en couche mince, les molécules ne sont pas disposées au hasard, mais sont orientées. On a pu mettre en évidence certains groupements actifs qui s'orientent dans un sens particulier. Ainsi, dans les acides gras supérieurs, étalés à la surface de l'eau, les molécules qui sont formées en longues chaînes sont orientées verticalement ; les carboxyles, groupements hydrophiles, étant les groupements actifs qui ont des affinités pour l'eau ; tandis que le reste de la molécule (terminaisons méthylées), est, au contraire, repoussé. Ce sont les groupements éléophiles d'après LANGMUIR (1). On suppose que les valences secondaires des carboxyles se combinent à l'eau. Ces résultats obtenus par rayons X peuvent nous aider à expliquer la remarque faite plus haut. Lorsque la goutte se forme dans l'air, rien ne semble indiquer qu'il y ait une orientation spéciale des molécules. Par contre, lorsque la goutte d'eau se forme dans l'huile ou de l'huile dans l'eau, les groupements éléophiles peuvent intervenir, la molécule s'oriente et peut modifier la tension superficielle.

(1) Voir première partie, chapitre I.

CONCLUSIONS GENERALES

Après avoir brièvement rappelé les théories actuellement admises pour expliquer la tension superficielle, nous avons essayé de résumer les différentes méthodes de mesure actuellement utilisées. Parmi celles-ci nous en avons retenu deux : la méthode stalagmométrique et la méthode par arrachement. La première a été utilisée de différentes façons : les gouttes se formaient soit dans l'air, soit dans un liquide non miscible.

Nous avons été obligés d'apporter certaines modifications à la technique habituelle de mesure. L'huile possédant un certain degré de viscosité, il convenait de s'occuper de l'influence de la vitesse de formation des gouttes de l'huile dans l'air. C'est ainsi que nous avons été amenés à opérer sous pression réduite. Les gouttes se formaient dans une atmosphère dont on pouvait faire varier la pression. A cette seule condition, on obtenait une vitesse constante de formation des gouttes, condition indispensable pour une mesure correcte.

Nous avons également vérifié l'influence non négligeable de la température ; d'où l'adjonction d'un thermostat à notre appareil.

Lorsque nous avons formé les gouttes dans un liquide non miscible, c'était toujours le liquide aqueux qui garnissait la pipette ; les gouttes se formaient dans l'huile à essayer. Nous avons obtenu ainsi un nombre de gouttes caractéristique de la tension interfaciale liquide aqueux-huile.

Pour appliquer la deuxième méthode, nous avons utilisé un appareil analogue à celui de LECOMTE DU NOUY.

En appliquant ces techniques diverses, d'abord à l'huile d'olive pure, nous avons pu noter, en opérant dans l'air, que :

1° La vitesse de formation des gouttes doit être de 14 secondes pour X gouttes. De cette façon-là, avec la pipette de DUCLAUX, de 5 cc., donnant 100 gouttes d'eau distillée à 15°, on obtient une vitesse constante de formation des gouttes.

2° La température influe sur la tension superficielle f de l'huile. La fonction $f = \varphi(t)$ est une droite entre certaines limites de températures. L'équation de cette droite est :

$$f = 36,8 - 0,11 t$$

3° Des échantillons différents d'huiles d'olive possèdent des tensions superficielles voisines.

En évaluant la tension interfaciale liquide aqueux-huile nous avons trouvé des nombres assez différents pour les divers échantillons d'huiles d'olive. Ces différences étaient surtout marquées lorsqu'on employait la solution NaOH N/2000.

La méthode par arrachement nous a permis de constater que les différents échantillons d'huiles d'olive avaient des tensions superficielles voisines et surtout que l'influence

de la température sur cette tension conduit à la même conclusion que précédemment : la fonction $f = \varphi(t)$ est une fonction du premier degré, dont l'équation pour l'huile d'olive ordinaire est :

$$f = 39 - 0,12 t$$

Il est assez curieux de remarquer qu'en étudiant la variation de la tension superficielle en fonction de la température pour des huiles différentes on trouve encore des droites entre certaines limites de température (5° et 30°). Ces droites ont le même coefficient angulaire, elles sont donc parallèles ; seule l'ordonnée à l'origine varie avec la nature de l'huile.

L'appréciation de la tension interfaciale liquide aqueux-huile, ayant montré qu'il existait des différences entre les divers échantillons d'huiles d'olive, nous avons mesuré la tension de ces échantillons avant et après lavage. Il se dégage de ces mesures un fait important, à savoir : après lavage des huiles d'olive à l'alcool, les tensions superficielles des divers échantillons sont fort voisines, quelle que soit la méthode de mesure employée. Le lavage à l'alcool ramenant les huiles pratiquement au même degré d'acidité, on peut conclure que les différences observées dans les tensions superficielles de l'huile d'olive sont surtout dues aux différences d'acidité. Tout comme pour le degré oléoréfractométrique, il convient de prendre la tension superficielle avant et après lavage.

Nous avons ensuite examiné tout une série d'huiles médicinales et alimentaires dont nous avons pris par avance les différentes constantes physiques habituellement déterminées. Les tensions superficielles obtenues par les différentes méthodes indiquées plus haut montrent que la méthode

des gouttes dans l'air donne des chiffres assez voisins. Il n'en est pas de même avec la méthode des gouttes d'eau distillée dans l'huile et surtout de la solution sodique dans l'huile. Cette dernière constitue donc une méthode de choix pour la caractérisation des huiles.

Comparée aux autres constantes physiques, la tension superficielle permet une caractérisation plus nette de l'origine de l'huile, seule la déviation oléo-réfractométrique se montre meilleure à ce sujet.

Enfin, en classant les huiles par ordre croissant de tension superficielle dans l'air, on constate que cet ordre n'est plus le même avec les autres méthodes de mesure. Ainsi certaines huiles, comme l'huile de colza par exemple, ont une tension superficielle des plus élevées par la méthode des gouttes dans l'air ; elle est, au contraire, faible, lorsqu'elle est déterminée par les autres méthodes stalagmométriques.

Le fait inverse se vérifie également avec l'huile d'olive purifiée.

Il est probable que l'anomalie signalée provient de l'orientation des molécules de trioléine à la surface de contact, lorsque l'huile est en présence du liquide aqueux ; rien ne semble indiquer qu'il ait une orientation spéciale lorsque les gouttes se forment dans l'air.

Il faudra donc dans la détermination de la tension superficielle spécifier la méthode suivie.

En ma qualité de Censeur de
tour, j'ai lu la Thèse ayant pour
titre :

« *La tension superficielle des
huiles.* »

par M. RAMAHENINA-RANAIVO

Je pense que la Faculté peut
en permettre l'impression.

Montpellier, le 24 avril 1933

Le Professeur,
CANALS.

Vu :

Montpellier, le 29 avril 1933.

Le Doyen,
FONZES-DIACON.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 30 avril 1933.

Le Recteur,
TAILLIART.

